

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068073 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 31/12**,
C01B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002679

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2004 (07.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 002 120.1 14. Januar 2004 (14.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM** [DE/DE];
Geesthacht GmbH, Max-Planck-Strasse 1, 21502
Geesthacht (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARKHORDARIAN, Gagik** [IR/DE]; Otto-Hahn-Strasse 1, 21502 Geesthacht (DE). **KLASSEN, Thomas** [DE/DE]; Oberer Landweg 26, 21033 Hamburg (DE). **BORMANN, Rüdiger** [DE/DE]; Rehwechsel 22, 21224 Rosengarten (DE). **AGUEY-ZINSOU, Kondo-Francois** [FR/DE]; Methfesselstrasse 15, 20257 Hamburg (DE).

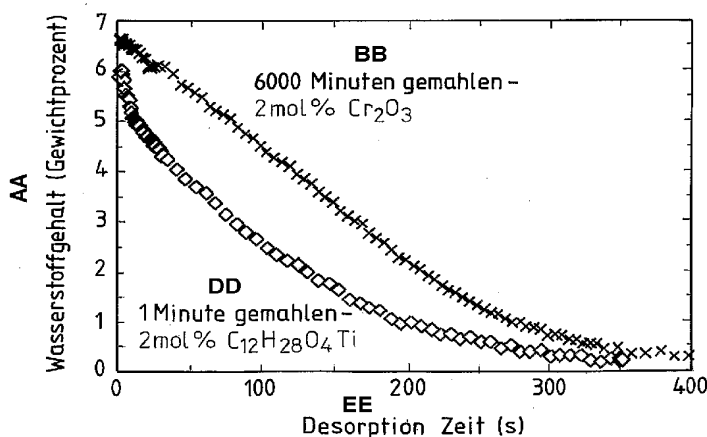
(74) Anwalt: **JANSSEN, Bernd, Christian**; Uexküll & Stolberg, Beseler Strasse 4, 22607 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METAL-CONTAINING, HYDROGEN-STORING MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: METALLHALTIGER, WASSERSTOFFSPEICHERNDER WERKSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



AA ... HYDROGEN CONTENT (WT.%)
BB ... 6000 MINUTES GRINDING
DD ... 1 MINUTE GRINDING
EE ... DESORPTION TIME (S)

(57) Abstract: The invention relates to a metal-containing, hydrogen-storing material that contains a catalyst for hydrating or dehydrating the same. The catalyst is at least one organic compound. The invention also relates to a method for the production of a metal-containing, hydrogen-storing compound, which is characterised in that the metal-containing material and/or the catalyst, which are in the form of an organic compound, is/are subjected to a mechanical grinding process.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/068073 A1



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff vorgeschlagen, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält. Das Katalysationsmittel ist wenigstens eine organische Verbindung. Ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel in Form einer organischen Verbindung einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, und ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs.

Ein metallhaltiger Werkstoff sowie ein Verfahren dieser Art sind bekannt (DE-A-199 13 714). In dem vorgen. Dokument ist die Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden beschrieben worden. Es ist bekannt, daß Wasserstoff an sich ein idealer Träger von Energie ist, da bei seiner Rückumwandlung in Energie ausschließlich Wasser entsteht. Wasserstoff selbst kann mit Hilfe elektrischer Energie aus Wasser hergestellt werden.

Durch diesen gewissermaßen idealen Energieträger Wasserstoff ist es möglich, mit elektrischer Energie an be-

stimmten Orten, wo sie produziert wird, einen Wasserstoffspeicher zu hydrieren, d.h. zu laden, diesen an andere Orte zu transportieren und dort, wo ein Energiebedarf besteht, zu dehydrieren, d.h. zu entladen, und die freiwerdende Energie für den gewünschten Zweck zu nutzen, wobei bei der Rückumwandlung wiederum Wasser entsteht. Ein Problem stellt sich bei der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger aber immer noch, das zwar bisher schon zu einer für viele Zwecke brauchbaren Lösung geführt wurde, für bestimmte Zwecke aber der bisher beschrittene bzw. angebotene Lösungsweg noch nicht ausreichend ist.

Bei der Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden, wie es in dem obigen Dokument beschrieben ist, wird der Wasserstoff chemisch gebunden und ein entsprechendes Metallhydrid gebildet. Durch Energiezufuhr, d.h. durch die Erwärmung des Metalls, wird der Wasserstoff wieder freigegeben, so daß die Reaktion vollständig reversibel ist. Ein Nachteil der Speicherung von Wasserstoff mittels eines Metallhydrids ist die verhältnismäßig geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die Speicherzeiten von mehreren Stunden zur Folge hatte. Bei dem oben beschriebenen gattungsgemäßen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff war zur Beschleunigung der Hydrierung oder der Dehydrierung ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides hinzugegeben worden, womit eine außerordentlich hohe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Laden und Entladen erreicht worden ist, was für viele Anwendungsfälle schon zu sehr brauchbaren Lösungen für den Normaleinsatz geführt hatte. Für bestimmte Einsatzfälle ist auch der gattungsgemäße metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff, der ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides enthält, immer noch nicht ausreichend im Hinblick auf eine angestrebte bzw. notwendige Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrie-

ren, zumal Katalysationsmittel auf der Basis von Nitriden, Oxiden und Karbiden aufgrund ihrer zum Teil hohen Dichten eine gewichtsbezogene Speicherkapazität des wasserstoffspeichernden Werkstoffs reduzieren.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen metallhaltigen Werkstoff, wie ein Metall, eine Metallegierung, eine intermetallische Phase, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride zu schaffen, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrieren gegenüber der entsprechenden Fähigkeit derartiger Metalle, Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffen aus Metallen sowie entsprechender Hydride, auch wenn diese Katalysationsmittel in Form von Metalloxiden enthalten, nochmals deutlich zu verbessern, so daß diese auch als Energiespeicher nutzbar sind, bei denen es auf sehr schnelle Energieaufnahme bzw. Energieabgabe ankommt bzw. ein extrem schnelles Hydrieren und Dehydrieren möglich ist, wobei ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs wie eines Metalls, einer Metallegierung, einer intermetallischen Phase sowie eines Verbundwerkstoffes aus diesen Materialien einfach und kostengünstig durchführbar sein soll, so daß derart hergestellte Werkstoffe in großtechnischem Maße als Wasserstoffspeicher kostengünstig eingesetzt werden können, bei denen die technisch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und Dehydrierung gewährleistet ist.

Gelöst wird die Aufgabe bzgl. des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs dadurch, daß das Katalysationsmittel wenigstens eine organische Verbindung umfaßt.

Der Vorteil der erfindungsgemäß als Katalysationsmittel gewählten organischen Verbindungen ist der, daß diese gegenüber Metallen als Katalysationsmittel sehr viel kostengünstiger bereitstellbar sind und sich gezeigt hat, daß dadurch die Reaktionskinetik des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs erheblich vergrößert wird und eine effektive Zunahme der katalytischen Wirkung der organischen Verbindung schon bei sehr geringen Mengen in bezug auf den eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff ausreicht, um die angestrebte, sehr hohe Reaktionskinetik zu erreichen.

Gem. einer sehr vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die organische Verbindung eine flüssige organische Verbindung, wodurch erreicht wird, daß eine sehr gute Verteilung der flüssigen organischen Verbindung mit dem eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff erreicht wird, so daß der Fertigungsprozeß des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs zeitlich erheblich vermindert werden kann.

Gem. einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des metallhaltigen Werkstoffs besteht die organische Verbindung aus einem Gemisch organischer Verbindungen, d.h. es ist grundsätzlich möglich, für bestimmte Anwendungszwecke verschiedene organische Verbindungen im gleichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff als Katalysationsmittel einzusetzen, womit bei bestimmten quantitativ und qualitativ wählbaren Gemischen eine nochmalige Verbesserung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Ebenso ist es für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft, die organische Verbindung aus organischen Mischverbindungen bestehen zu lassen, was ebenfalls bei bestimmten

qualitativen und quantitativen Mischverhältnissen und Mischbestandteilen zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik beim Hydrieren und beim Dehydrieren des wasserstoffspeichernden Werkstoffs führt.

Ganz besonders vorteilhaft ist es, als organische Verbindung als Katalysationsmittel eine metallorganische Verbindung zu wählen, wobei die Verbindung ein Metallatom oder mehrere Metallatome umfassen kann.

Es war voranstehend dargelegt worden, daß Metall im Sinne der erfindungsgemäßen Gattung des wasserstoffspeichernden Werkstoffs auch begrifflich Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride umfassen soll.

Zudem können vorzugsweise grundsätzlich die Metalle der metallorganischen Verbindung Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No oder Lw sein.

Schließlich ist es vorteilhaft, dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur zu geben, womit die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bzw. der Dehydrierung des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs nochmals erhöht werden kann.

In Abhängigkeit des gewählten metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs und in Abhängigkeit der als Katalysationsmittel gewählten organischen Verbindung kann der Gehalt der organischen Verbindung im Bereich

von 0,005 mol% und 50 mol%, vorzugsweise zwischen 0,005 mol% und 20 mol% liegen. Dabei hat sich gezeigt, daß bei einer organischen Verbindung in Form von Tetraisopropylorthotitanat $C_{12}H_{28}O_4Ti$ der Gehalt vorteilhafterweise beispielsweise im Bereich von 2 mol% liegt, wobei bei diesem Gehalt an metallorganischer Verbindung eine außerordentlich gute Reaktionskinetik erreicht worden ist.

Neben der organischen Verbindung bzw. metallorganischen Verbindung als Katalysationsmittel kann das Katalysationsmittel zusätzlich ein ebenfalls als Katalysationsmittel wirkendes Metallkarbonat umfassen.

Dabei wird sich der Umstand zunutze gemacht, daß im Vergleich zu reinen Metallen Metallkarbonate spröde sind, wodurch eine noch kleinere Partikelgröße als bisher erreicht wird und noch eine homogenere Verteilung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreicht wird, was zur Folge haben kann, daß für bestimmte metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoffe eine ggf. noch bessere Reaktionskinetik im Vergleich zur Verwendung einer reinen organischen bzw. metallorganischen Verbindung als Katalysationsmittel erreicht wird.

Es ist aber auch möglich, anstelle des Metallkarbonats als zusätzlichem Katalysationsmittel neben der organischen bzw. metallorganischen Verbindung eine Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder der VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zu verwenden, und es sind auch Anwendungsfälle denkbar, daß neben der organischen bzw. metallorganischen Verbindung sowohl ein Metallkarbonat als auch eine Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder der VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysationsmittel verwendet wird. Auch für die Verbindungen

von Metallen mit Elementen der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gilt, daß diese spröde sind, wodurch sich eine kleine Partikelgröße realisieren läßt und eine noch homogenere Verbindung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreichbar ist, was zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik, bspw. gegenüber der Verwendung metallischer Katalysationsmittel führt.

Gem. einer vorteilhaften Ausgestaltung des metallhaltigen Werkstoffs werden für bestimmte Anwendungszwecke verschiedene Verbindungen eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. Metallhydroxide im gleichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff als zusätzlichem Katalysationsmittel zu der organischen bzw. metallorganischen Verbindung eingesetzt, womit bei bestimmten quantitativ und qualitativ wählbaren Gemischen eine nochmalige Verbesserung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Ebenso ist es für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft, die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. das Metallhydroxid aus Mischverbindungen von Metallen mit Elementen der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. aus Mischmetallhydroxiden bestehen zu lassen, was ebenfalls bei bestimmten qualitativen und quantitativen Mischverhältnissen und Mischbestandteilen zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik beim Hydrieren und beim Dehydrieren des wasserstoffspeichernden Werkstoffs führt.

Vorzugsweise ist der metallhaltige Werkstoff aber für bestimmte Anwendungsfälle derart gewählt, daß das Metall der Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Ele-

mente ein elementares Metall ist bzw. das Metallhydroxid ein Hydroxid eines elementaren Metalls ist.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die Elemente der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente Mischelemente der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wobei vorzugsweise auch das Metallhydroxid ein Hydroxid eines Hydroxidgemisches sein kann.

Es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. das Metallhydroxid derart zu wählen, daß die Metalle oder Metallgemische der Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bzw. des Metallhydroxids die der Seltenen Erden ist.

Gem. einer weiteren vorteilhaften anderen Ausgestaltung der Erfindung wird das Katalysationsmittel durch unterschiedliche Verbindungen des gleichen Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gebildet bzw. das Metallhydroxid durch unterschiedliche Hydroxide des gleichen Metalls gebildet, wodurch auch speziellen Anwendungsbereichen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs Rechnung getragen werden kann, um bestimmten Anforderungen an die zu erreichen gewünschte Reaktionskinetik zu genügen.

Schließlich ist es bei einer noch anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung möglich, daß die Verbindung eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente in situ auf aktivierten Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs durch Kontakt mit einem Element der VI.

und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gebildet wird, wobei vorzugsweise ebenfalls das Metallhydroxid in situ auf aktivierten Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs durch Kontakt mit Sauerstoff und/oder Wasserstoff aus dem wasserstoffspeichernden Werkstoff gebildet wird.

Dabei können vorteilhafterweise die Oberflächen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs chemisch und/oder mechanisch aktiviert sein bzw. werden.

Das Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs zur Lösung der o.g. Aufgabe, die gleichermaßen auch für das Herstellungsverfahren gilt, zeichnet sich dadurch aus, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

Dadurch wird vorteilhafterweise ein Pulver aus dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel erhalten, so daß sich eine optimierte Reaktionsoberfläche und eine sehr vorteilhafte Defektstruktur im Gesamtvolumen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs ergibt und darin eine gleichmäßige Verteilung des Katalysationsmittels möglich wird.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich dadurch, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird, so daß, je nach zeitlicher Länge, die angestrebte optimale Oberfläche des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und die angestrebte optimale Verteilung des Katalysationsmittels in diesem erreicht werden kann. Das Mahlen des Katalysationsmittels und das Mahlen des metallhaltigen Werkstoffs kann unterschiedlich lang gewählt werden und

wird derart gewählt, daß der Pulverisierungsgrad des metallhaltigen Werkstoffs optimal an den gewünschten Pulverisierungsgrad des Katalysationsmittels angepaßt werden.

Es ist auch gem. einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens möglich, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird, es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, daß zunächst das Katalysationsmittel dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

Die vorangehend beschriebenen unterschiedlichen Modifikationen der Verfahrensführung werden jeweils gewählt in Abhängigkeit des Grades der Pulverisierung des Katalysationsmittels und des Pulverisierungsgrades des metallhaltigen Werkstoffs, die entscheidend für eine optimal mögliche Reaktionskinetik in Abhängigkeit des gewählten Metalls i.V.m. dem geeignet dazu gewählten Katalysationsmittel sind.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß es prinzipiell möglich ist und im Rahmen der Erfindung liegt, daß vorteilhafterweise der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel (von Anfang an) bis zum Erreichen des vorbestimmten Pulverisierungsgrades gemeinsam gemahlen werden.

Die Dauer des Mahlvorganges, die auch wiederum in Abhängigkeit des wasserstoffspeichernden Metalls und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels gewählt

werden kann, liegt, wie Versuche ergeben haben, im unteren Bereich, d.h. schon im Bereich von wenigen Minuten, um für eine bestimmte Auswahl des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und des Katalysationsmittels eine optimale Reaktionskinetik zu erreichen. Vorzugsweise ist die Dauer des Mahlvorganges somit im Bereich von wenigstens 1 Min. bis zu einer Dauer von 200 Std. liegend.

So ist bspw. eine besonders gute Reaktionskinetik schon bei 20 Std. des Mahlens bestimmter Katalysationsmittel gemäß der Erfindung möglich.

Um zu verhindern, daß während des Mahlvorganges des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs und/oder des Katalysationsmittels diese mit dem Umgebungsgas reagieren, in dem der Mahlvorgang vonstatten geht, wird der Mahlvorgang vorteilhafterweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei das Inertgas vorzugsweise Argon ist, aber auch prinzipiell Stickstoff sein kann. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Verfahren grundsätzlich auch unter einer Atmosphäre aus Umgebungsluft, aus Wasserstoff oder auch im Vakuum durchgeführt werden kann in Abhängigkeit der ausgewählten Art des dem metallhaltigen Werkstoff zugrunde liegenden Metalls (im Sinne der obigen Definition) und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels. Verbindungen eines Metalls mit einem Element der VI. und/oder VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder das Metallhydroxid können auch durch Mahlen mit organischen Lösungsmitteln in situ hergestellt werden.

Wenn das Katalysationsmittel als flüssige organische Verbindung vorliegt, ist kein Mahlen zum Erreichen einer homogenen Verteilung erforderlich, so daß die Mahldauer insgesamt deutlich reduziert werden kann.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die zwei Figuren zusammenfassend im einzelnen dargestellt. Darin zeigen:

Fig. 1 ein Verlauf der Wasserstoffabsorptions- und Desorptionskinetik von Magnesium mit 2 mol% Tetraisopropylorthotitanat mit einer Mahldauer von 1 Min. bei einer Temperatur von 300° C und

Fig. 2 einen Vergleich der Wasserstoffdesorptionskinetik von Magnesium mit 2 mol% und einer Mahldauer von 1 Min. und 1 mol% Cr₂O₃ mit einer Mahldauer von 100 Std. bei einer Temperatur von 300° C im Vakuum.

Der metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff wird als Wasserstoffspeicher, der geladen und entladen werden kann, genutzt. Der chemisch-physikalische Vorgang der Speicherung von Wasserstoff ist die Hydrierung des Werkstoffs und bei der Entladung die Dehydrierung. Zur Beschleunigung der Hydrierung und der Dehydrierung wird als Katalysationsmittel eine organische bzw. eine metallorganische Verbindung eingesetzt. Der metallhaltige wasserstoffspeichernde Werkstoff wird in pulverförmiger Form bereitgestellt, um eine extrem große Reaktionsoberfläche zur Verfügung zu haben. Der Gehalt an Katalysationsmittel kann beispielsweise 0,005 mol% bis 20 mol%, vorzugsweise bis 50 mol%, betragen.

Um den eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel in pulverförmiger Form vorliegen zu haben, wird bzw. werden das Katalysationsmittel und/oder der metallhaltige Werkstoff einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen.

Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 und 2 ist ersichtlich, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysationsmittels in Form einer metallorganischen Verbindung, im vorliegenden Falle der Zusammensetzung Tetraisopropylorthotitanat $C_{12}H_{28}O_4Ti$, eine noch sehr viel schnellere Wasserstoffabsorptions- und Desorptionskinetik erreicht wird als mit den besten bisher benutzten oxydischen Katalysatoren, wie sie bspw. in der auf die gleiche Anmelderin zurückgehenden DE-A-199 13 714 beschrieben sind. Dort werden die besagten metalloxidischen Katalysationsmittel eingesetzt. Zudem ist es mit dem erfindungsgemäßen Katalysationsmittel auf der Basis von metallorganischen Verbindungen möglich, die Hydrierung des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs bei Temperaturen durchzuführen, die erheblich geringer sind als im Vergleich zu nichtkatalysierten Reaktionen.

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Patentansprüche

1. Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel wenigstens eine organische Verbindung umfaßt.
2. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung flüssig ist.
3. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung aus einem Gemisch organischer Verbindungen besteht.
4. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die or-

ganische Verbindung aus organischen Mischverbindungen besteht.

5. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung eine metallorganische Verbindung ist.

6. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der metallorganischen Verbindung Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No oder Lw ist.

7. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine nanokristalline Struktur aufweist.

8. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserstoffspeichernde Werkstoff eine nanokristalline Struktur aufweist.

9. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur aufweist.

10. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischer Verbindung im Bereich zwischen 0,005 mol% und 20 mol%, vorzugsweise im Bereich bis zu 50 mol%, liegt.

11. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischer Verbindung im Bereich von 2 mol% liegt.

12. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich ein Metallkarbonat umfaßt.

13. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich eine Verbindung eines Metalls mit einem element der VI. und/oder der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente umfaßt.

14. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zusätzlich ein Metallhydroxid umfaßt.

15. Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Werkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu

der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird.

18. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

19. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel jeweils getrennt einem Mahlvorgang unterworfen und nachfolgend gemischt werden.

20. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel gemeinsam gemahlen werden.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 0 bis 200 Std., vorzugsweise im Bereich von 1 Min. bis zu 200 Std. liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 20 Std. bis 100 Std. liegt.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Argon ist.

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter Zugabe eines organischen Lösemittels erfolgt.

26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 21, 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer CO und/oder CO₂-haltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

Fig. 1

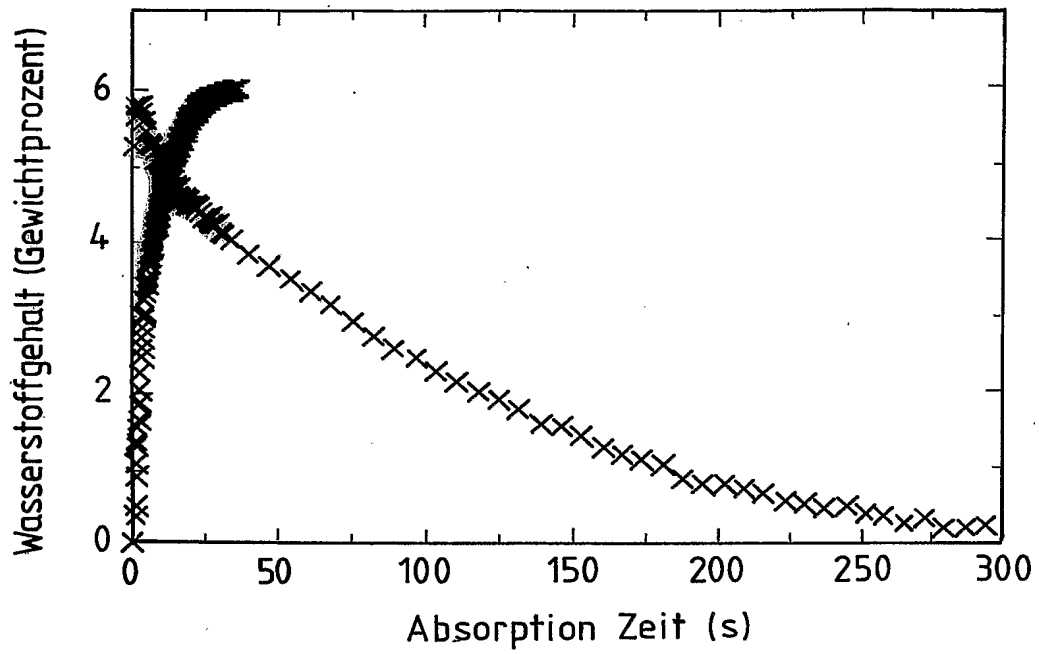
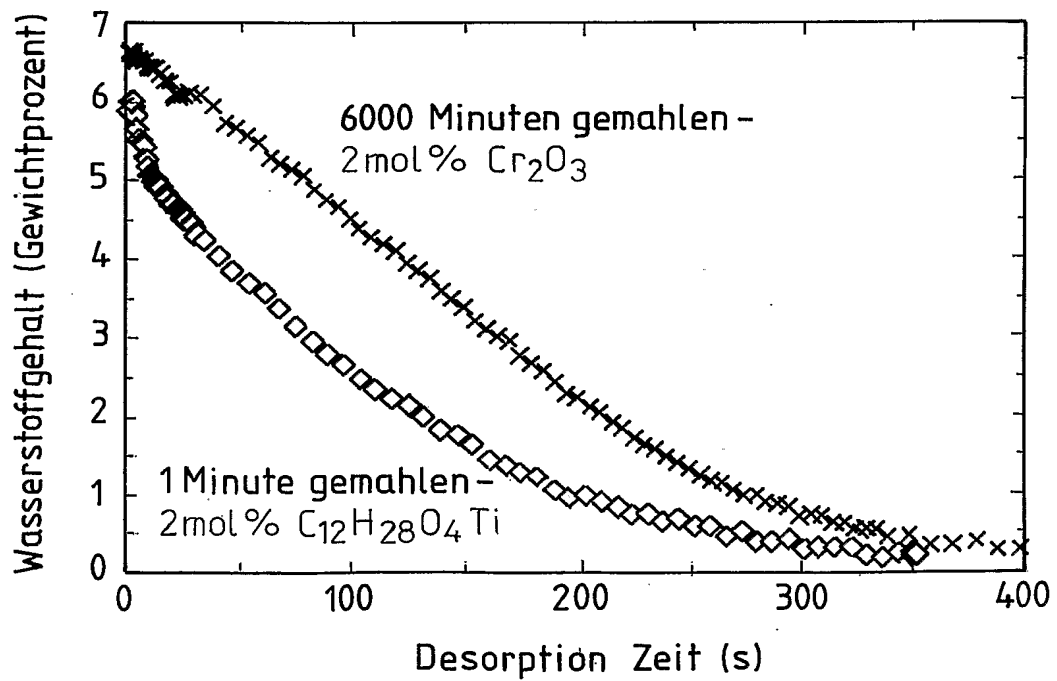


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/DE2004/002679

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J31/12 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/07930 A (UNIVERSITY OF HAWAII) 17 February 2000 (2000-02-17) page 6, line 15 - line 22 page 7, line 6 - line 8 page 14, line 1 - line 8	1-6, 10-26
X	WO 03/053848 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; BOGDANOVIC, BORISLAV; FELDERHOFF, MICHA) 3 July 2003 (2003-07-03) page 2, paragraph 3; example 3	1-6, 10-26
X	US 2003/053948 A1 (BOGDANOVIC BORISLAV ET AL) 20 March 2003 (2003-03-20) page 1, column 2, paragraph 12	1-6, 10-26
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2005

Date of mailing of the international search report

10/03/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002679

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IMAMURA, HAYAO ET AL: "Hydriding-dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY (2000), 25(9), 837-843 CODEN: IJHEDX; ISSN: 0360-3199, 2000, XP002319009 page 838, column 3, paragraph 2 page 843, column 1, last paragraph - column 2, paragraph 1; figure 5 -----	1-26
X	IMAMURA, HAYAO ET AL: "Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage" ACTA MATERIALIA (2003), 51(20), 6407-6414 CODEN: ACMAFD; ISSN: 1359-6454, 2003, XP002319010 page 6408, column 1, paragraph 1 page 6408, column 2, last paragraph - page 6409, column 1, paragraph 1 -----	1-26
A	US 6 572 836 B1 (SCHULZ ROBERT ET AL) 3 June 2003 (2003-06-03) the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002679

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007930	A	17-02-2000	AU 4997299 A CA 2339656 A1 CN 1318033 T EP 1100745 A1 JP 2002522209 T WO 0007930 A1 US 2001051130 A1	28-02-2000 17-02-2000 17-10-2001 23-05-2001 23-07-2002 17-02-2000 13-12-2001
WO 03053848	A	03-07-2003	DE 10163697 A1 AU 2002358732 A1 CA 2471362 A1 WO 03053848 A1 EP 1456117 A1 US 2004247521 A1	03-07-2003 09-07-2003 03-07-2003 03-07-2003 15-09-2004 09-12-2004
US 2003053948	A1	20-03-2003	DE 10012794 A1 CA 2403403 A1 WO 0168515 A1 EP 1263676 A1 JP 2003527280 T	20-09-2001 17-10-2002 20-09-2001 11-12-2002 16-09-2003
US 6572836	B1	03-06-2003	CA 2301252 A1 AU 3527401 A WO 0168517 A1 CN 1423619 T EP 1263677 A1 JP 2003527281 T	17-09-2001 24-09-2001 20-09-2001 11-06-2003 11-12-2002 16-09-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J31/12 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/07930 A (UNIVERSITY OF HAWAII) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Seite 6, Zeile 15 - Zeile 22 Seite 7, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 14, Zeile 1 - Zeile 8 -----	1-6, 10-26
X	WO 03/053848 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; BOGDANOVIC, BORISLAV; FELDERHOFF, MICHA) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Seite 2, Absatz 3; Beispiel 3 -----	1-6, 10-26
X	US 2003/053948 A1 (BOGDANOVIC BORISLAV ET AL) 20. März 2003 (2003-03-20) Seite 1, Spalte 2, Absatz 12 ----- -/-	1-6, 10-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>IMAMURA, HAYAO ET AL: "Hydriding-dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY (2000), 25(9), 837-843 CODEN: IJHEDX; ISSN: 0360-3199, 2000, XP002319009 Seite 838, Spalte 3, Absatz 2 Seite 843, Spalte 1, letzter Absatz - Spalte 2, Absatz 1; Abbildung 5 -----</p>	1-26
X	<p>IMAMURA, HAYAO ET AL: "Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage" ACTA MATERIALIA (2003), 51(20), 6407-6414 CODEN: ACMAFD; ISSN: 1359-6454, 2003, XP002319010 Seite 6408, Spalte 1, Absatz 1 Seite 6408, Spalte 2, letzter Absatz - Seite 6409, Spalte 1, Absatz 1 -----</p>	1-26
A	<p>US 6 572 836 B1 (SCHULZ ROBERT ET AL) 3. Juni 2003 (2003-06-03) das ganze Dokument -----</p>	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002679

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0007930	A	17-02-2000	AU	4997299 A	28-02-2000
			CA	2339656 A1	17-02-2000
			CN	1318033 T	17-10-2001
			EP	1100745 A1	23-05-2001
			JP	2002522209 T	23-07-2002
			WO	0007930 A1	17-02-2000
			US	2001051130 A1	13-12-2001
WO 03053848	A	03-07-2003	DE	10163697 A1	03-07-2003
			AU	2002358732 A1	09-07-2003
			CA	2471362 A1	03-07-2003
			WO	03053848 A1	03-07-2003
			EP	1456117 A1	15-09-2004
			US	2004247521 A1	09-12-2004
US 2003053948	A1	20-03-2003	DE	10012794 A1	20-09-2001
			CA	2403403 A1	17-10-2002
			WO	0168515 A1	20-09-2001
			EP	1263676 A1	11-12-2002
			JP	2003527280 T	16-09-2003
US 6572836	B1	03-06-2003	CA	2301252 A1	17-09-2001
			AU	3527401 A	24-09-2001
			WO	0168517 A1	20-09-2001
			CN	1423619 T	11-06-2003
			EP	1263677 A1	11-12-2002
			JP	2003527281 T	16-09-2003